

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

13.07.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

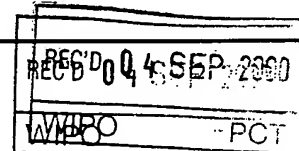
1999年 7月14日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第200266号

出 願 人
Applicant (s):

ダイキン工業株式会社

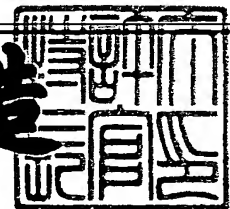


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3064439

【書類名】 特許願
【整理番号】 165938
【提出日】 平成11年 7月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 3/24
【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 守田 滋

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 荒瀬 琢也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 清水 哲男

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センター
ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【ブルーフの要否】 要

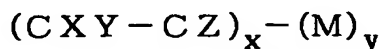
【書類名】 明細書

【発明の名称】 含フッ素重合体の硬化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式：

【化 1】



|

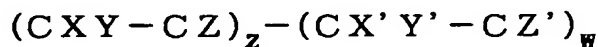
R-A

(式中、X、YおよびZは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。ただし、X、YおよびZの少なくとも一つはフッ素原子である。Rは、酸素原子を含んでよい炭素数1～20の直鎖または分岐含フッ素アルキレン基を表す。xおよびyはモル%を表し、xは1～100モル%である。Aは、-CN、-NCO、-COOR'（ここで、R'は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。）、酸無水物基または不飽和炭化水素基を表す。Mは、共重合可能な単量体から誘導される繰り返し単位を表す。）

で示される構造を有する含フッ素重合体を、アンモニア、ジアミンおよびポリオール化合物からなる群から選択される少なくとも一種の架橋剤により処理して該重合体の側鎖官能基を介して架橋させることを特徴とする重合体の硬化方法。

【請求項 2】 一般式：

【化 2】



|

R¹-CN

|

R²-E

(式中、X、Y、Z、X'、Y'およびZ'は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。ただし、X、YおよびZの少なくとも一つはフッ素原子である。R¹およびR²は、それぞれ独立に、酸素原子を含んでよい炭素数1～20の直鎖または分岐含フッ素アルキレン基を表す。zおよびwはモル%を表し、zは1～100モル%である。Eは、-CN

以外の有機基を表す。)

で示される構造を有する含フッ素重合体を、塩基の存在下に硬化させることを特徴とする重合体の硬化方法。

【請求項3】 XおよびYは水素原子であり、Zはフッ素であり、 R^1 は式

$$: -CF_2ORf-$$

(式中、Rfは炭素数1~20の、酸素を含んでいてよいフッ素化アルキレン基を表す。)

で示される基である請求項2に記載の硬化方法。

【請求項4】 硬化させた重合体をさらに100℃以上に加熱する請求項1~3のいずれかに記載の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、含フッ素重合体の硬化方法に関し、さらに詳しくは、室温で硬化することができる側鎖に官能基を有する硬化性含フッ素重合体の硬化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、透明性フッ素樹脂に関して、米国特許第3978030号、特公平5-49692号公報、特開平5-117418号公報、特開昭63-238111号公報、特開昭63-238115号公報などには、環状構造を有する透明性フッ素樹脂の開示があるが、いずれも熱可塑性樹脂であり、その耐熱性には自ずから制限があった。

また、米国特許第3546186号、同第3933767号などには側鎖にフッ素化シアノ基を導入し、その三量化によって架橋ゴムを得る方法が開示されている。

しかし、室温で硬化でき、また付加的に熱硬化もできる透明性フッ素樹脂は知られていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の透明性熱可塑性樹脂に比べて耐熱性が優れた透明性フッ素樹脂を与え、室温で実施できる含フッ素重合体の架橋方法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、一般式：

【化3】

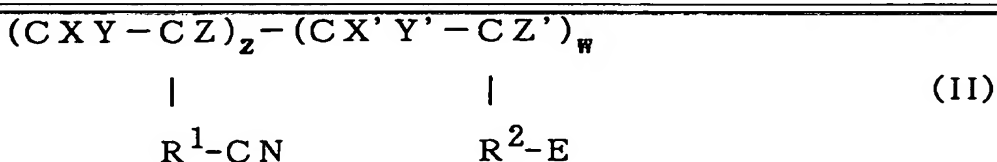


(式中、X、YおよびZは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。ただし、X、YおよびZの少なくとも一つはフッ素原子である。Rは、酸素原子を含んでよい炭素数1～20の直鎖または分岐含フッ素アルキレン基を表す。xおよびyはモル%を表し、xは1～100モル%である。Aは、-CN、-NCO、-COOR' (ここで、R'は水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。)、酸無水物基または不飽和炭化水素基を表す。Mは、共重合可能な単量体から誘導される繰り返し単位を表す。)

で示される構造を有する含フッ素重合体を、アンモニア、ジアミンおよびポリオール化合物からなる群から選択される少なくとも一種の架橋剤により処理して該重合体の側鎖官能基を介して架橋させることを特徴とする重合体の硬化方法、並びに

一般式：

【化4】



(式中、X、Y、Z、X'、Y'およびZ'は、それぞれ独立に、水素原子、フッ

素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。ただし、X、YおよびZの少なくとも一つはフッ素原子である。R¹およびR²は、それぞれ独立に、酸素原子を含んでいてよい炭素数1~20の直鎖または分岐含フッ素アルキレン基を表す。zおよびwはモル%を表し、zは1~100モル%である。Eは、-CN以外の有機基を表す。)

で示される構造を有する含フッ素重合体を、塩基の存在下に硬化させることを特徴とする重合体の硬化方法を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】

上記一般式(I)の構造を構成する一方の単量体(III)：

【化5】

(CXY=CZ)

|

R-A

(III)

(式中、X、Y、Z、RおよびAは前記と同意義である。)

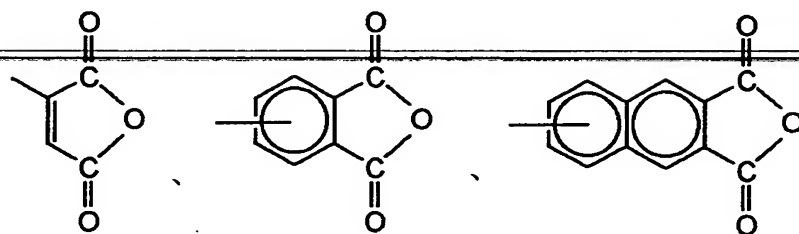
の内、Aが-CNであり、Rが酸素を含む含フッ素アルキレン基である含フッ素アリルエーテルニトリルは既知の化合物であって、その合成方法と共に、特開平10-237130号公報に記載されている。

Aが-CN以外の官能基、すなわち-NCO、-COOR'、酸無水物基または不飽和炭化水素基である単量体(II)は、既知化合物であるか、既知の合成方法により容易に製造することができる。

【0006】

上記一般式(I)の官能基Aとしての酸無水物基の好ましい例は、

【化6】



などであり、不飽和炭化水素基の好ましい例は、 $-\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ などである。

Rで表される含フッ素アルキレン基の好ましい例は、 $-\text{[CF}_2\text{OCF(CF}_3\text{)]}$
 a 、 $-(\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2)_\text{a}$ (ここでaは1~5の数である。)、 $-(\text{CF}_2)_\text{b}$ (ここでbは1~20の数である。) などである。

【0007】

上記一般式 (I) の構造を構成する共単量体Mとしては、上記単量体 (II) と共重合可能な単量体ならいずれも使用できる。好ましい共単量体の例は、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、テトラフルオロプロピレン、トリフルオロプロピレン、エチレン、プロピレンなどである。

【0008】

上記の通り、本発明により硬化する重合体は、分子内に $-\text{CN}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{COOR}'$ 、酸無水物基および不飽和炭化水素基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基、好ましくは $-\text{CN}$ (シアノ基) を有する。

例えばシアノ基は容易にアンモニアと反応し、アミジンやイミドイルアミジンを形成することは、J. Org. Chem., Vol. 32, 2237頁に記載されている。本発明は、この反応を応用して、一般式 (I) で示される含フッ素重合体を硬化するものである。

【0009】

上記のシアノ基とアンモニアとの反応は室温で容易に進むので、シアノ基を含む重合体をガス状のアンモニアと常温で接触させるだけで、無色透明の弾力性のある硬化物を得ることができる。

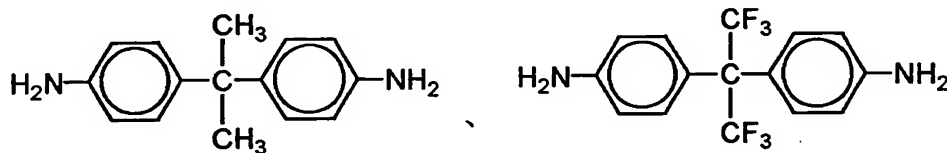
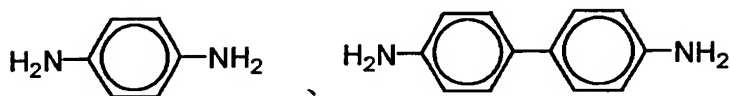
【0010】

Aが $-\text{NCO}$ 、 $-\text{COOR}'$ 、酸無水物基または不飽和炭化水素基である場合、 $-\text{NCO}$ に対するアルコールまたはアミンの付加、 $-\text{COOR}'$ とアミンの反応によるアミン化、酸無水物とアミンの反応によるアミド化またはイミド化、または不飽和炭化水素基へのアルコールまたはアミンの付加により、硬化反応は進行する。

【0011】

架橋剤として使用するジアミンの例は、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}''-\text{NH}_2$ （ここで、 R'' は炭素数1～20のアルキレン基である。）

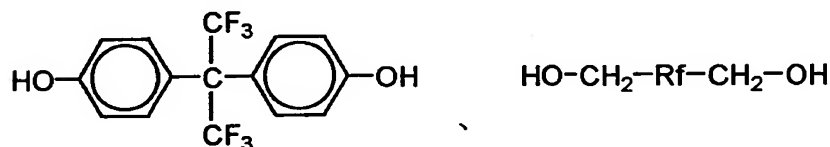
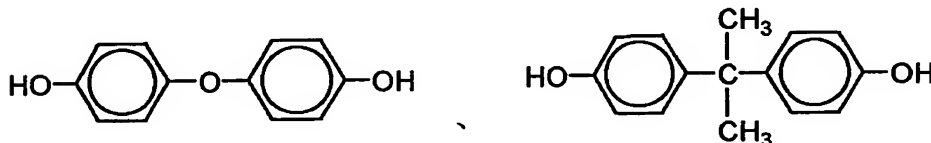
【化7】



などである。

ポリオール化合物の例は、

【化8】



（式中、 Rf は炭素数1～20のフルオロアルキル基である。）

などである。

【0012】

架橋剤の使用量は、アンモニアまたはジアミンの場合、官能基Aの半当量であり、ポリオールの場合、水酸基と官能基Aとが当量になるように選択する。

【0013】

得られた硬化物は、官能基Aがシアノ基で架橋剤がアンモニアの場合、さらに加熱することによりトリアジン環等を形成し、硬化がさらに進み、硬化重合体の

耐熱性も向上する。

【0014】

上記一般式 (II) で示される重合体は、塩基、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジンなどの存在下に、室温で硬化する。

この場合、塩基は、重合体に練り込むことでもよく、あるいは、重合体のキャスト膜に塩基を接触させてもよい。

このようにして得られた硬化物も無色透明であり、塩基の使用量を調節することにより、硬化物の硬度を自由に調節できる。このようにして得られた硬化物も、上記の場合と同様、加熱によりトリアジン環を形成しさらに硬化が進み、耐熱性が向上する。

【0015】

上記一般式 (II) 中の R^1 または R^2 で表される含フッ素アルキレン基の例は、上記で示した R の場合と同様である。

E で表される $-CN$ 以外の有機基の例としては、上記の A で表される官能基の内シアノ基以外の官能基、さらに炭素数 1~20 の直鎖または分岐アルキル基（水素原子の一部または全部が塩素原子またはフッ素原子により置換されていてよく、またアルキル鎖中に酸素を含んでいてもよい。）などの有機基が挙げられる。

【0016】

加熱温度は、通常 100℃ 以上、好ましくは 150℃ 以上である。加熱温度は、一般に 300℃ を越えない。

加熱雰囲気は、特に限定されず、加熱は、空气中、または窒素などの不活性ガス雰囲気中で行うことができる。

【0017】

本発明により得られる重合体の硬化物は、電子工業分野、光学関連分野において、たとえば光ファイバの鞘材、反射防止膜、層間絶縁膜などを製造する材料として使用することができる。

【0018】

【実験例】

以下、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

実施例 1

容量 50 ml のナス型フラスコに、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 5.01 g と、ラジカル重合開始剤として $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{COO}]_2$ (以下、「DHP」と略す。) の 8 wt% パーフルオロヘキサン溶液 0.5 g を入れ、ドライアイスアセトン混合液で冷却し、フラスコ内雰囲気脱気・窒素置換を 3 回繰り返し、最後に窒素により大気圧まで加圧し、フラスコを密閉し、内容物を 20℃ で 24 時間攪拌して、重合を行った。

重合終了後、フラスコ内雰囲気を大気に解放し、50℃ にて残存モノマーを減圧下に除去した。フラスコには、柔らかい重合体 4.22 g が残った。

IR により、重合体は $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ の単独重合体であることが確認された。この単独重合体のジクロロペンタフルオロエタン溶液の、35℃ での $[\eta]$ は 0.067 であった。ガラス転移温度は、DSC によれば 7.5℃ であった。

【0019】

得られた重合体のジクロロペンタフルオロプロパン溶液 (濃度 10%) を調製し、溶液を岩塩板上にキャストし、ガラス容器中でアンモニアガスと室温で 3 日間接触させた。形成された重合体膜についての IR チャートでは、 2250 cm^{-1} のシアノ基による吸収が減少し、 1640 cm^{-1} 、 1605 cm^{-1} 、 1520 cm^{-1} 、 3490 cm^{-1} 、 3340 cm^{-1} 付近にイミドイルアミジンによる吸収が確認された。形成された膜を岩塩板からはがすと、無色透明の堅く、弾力性のある膜が得られた。

【0020】

実施例 2

実施例 1 で得られた膜をさらに、空气中、150℃ で 2 日間加熱すると、IR チャートでは 2250 cm^{-1} のシアノ基の吸収はさらに減少し、新たに 1550 cm^{-1} 付近にトリアジン環による吸収が現れた。さらに 250℃ で 2 日間加熱すると、 2250 cm^{-1} 付近のシアノ基の吸収はほとんど消滅し、 1550 cm^{-1} 付近のトリアジン環による吸収が増大した。こうして得られた膜は、無色透明で、硬さが

増していた。

この硬化膜の空気中での熱分解開始温度は 302.1℃であり、10%分解温度は 356℃、50%分解温度は 392℃であった。

【0021】

実施例 3

実施例 1 で得た重合体 0.3 g をジクロロペンタフルオロプロパン 5 ml に溶解し、溶液を水平板上に置いた直径約 4.3 cm のシャーレに流し込み、溶媒を蒸発させることにより、厚さ約 100 μ の重合体の膜を得た。これを実施例 1 と同様に、アンモニアガスで処理することにより、無色透明の堅く、弾力性のあるフィルムが得られた。

この硬化膜に対する水の接触角は 98.5 度であった。

DMA (Dynamic Mechanical Analysis) 測定によると、弾性率は 33.7℃で 1.45×10^{10} dyn/cm²、254.6℃で 1.97×10^7 dyn/cm²、226.8℃で 1.50×10^7 dyn/cm² であった。

この硬化膜を空気中、250℃で 2 時間処理することにより、室温に冷却後にはさらに硬い無色透明の膜が得られた。この、加熱後の硬化膜に対する水の接触角は 99.2 度であった。

【0022】

実施例 4

実施例 1 で得た重合体約 1 g に 10 mg のトリエチルアミンを加え、スパチュラで練り混ぜた。これを室温で 1 日放置したところ、硬化体を得られた。

実施例 3 で得た硬化前の重合体膜（厚さ約 100 μ m）の上に、トリエチルアミンを塗布して一日静置したところ、無色透明の硬化膜が得られた。

【0023】

実施例 5

実施例 1 と同様にして $\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CN}$ 5 g とラジカル重合開始剤として DHP の 8 wt% トリクロロトリフルオロエタン溶液 0.5 g を加え、重合させた。

重合終了後、フラスコ雰囲気を実験室に解放し、50℃にて残存モノマーを真空

で除去した。フラスコには 4.11 g の柔らかい重合体が残った。

この重合体のガラス転移温度は、DSC によれば -34.5°C であった。

【0024】

得られた重合体 0.3 g をジクロロペンタフルオロプロパンに溶解し、水平台に置いた直径約 4.3 cm のシャーレに流し込み、常温、大気中で溶媒を蒸発させた。これにより厚さ約 $100\ \mu$ の共重合体の膜が得られた。これを実施例 1 と同様に、アンモニアガスで処理することにより、無色透明の堅く、弾力性のあるフィルムが得られた。

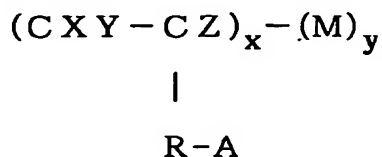
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の透明性熱可塑性樹脂に比べて耐熱性が優れた透明性フッ素樹脂を与え、室温で実施できる含フッ素重合体の硬化方法を提供する。

【解決手段】 一般式：

【化 1】



(式中、X、Y及びZは各々H、F、Cl、Br又はI。ただし、X、Y及びZの少なくとも一つはF。Rは、酸素原子を含んでよい直鎖又は分岐含フッ素アルキレン基。x及びyはモル%を表し、xは1～100モル%である。Aは、-CN、-NCO、-COOR' (R'はH又はアルキル基)、酸無水物基又は不飽和炭化水素基。Mは、共重合可能な単量体から誘導される繰り返し単位。)で示される構造を有する重合体を、アンモニア、ジアミンおよびポリオールから選択される架橋剤により処理して該重合体の側鎖官能基を介して架橋させる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
氏 名	ダイキン工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)